Der Pilz ist jedenfalls weit verbreitet; ich sah ihn aus Niederösterreich, Steiermark (Wotsch, leg. Wettstein) und aus dem Schwarzwalde. Da nach Bresadola *Placodes resinosus* Quélet, Flore mycol., p. 400, auch *G. Pfeifferi* ist, kommt er auch im Jura vor (s. Revue myc., 1890, p. 103).

Er wächst auf Laub- und Nadelhölzern (*Prunus*, *Fagus*, *Abies*). Er wurde angeblich auch bei Cilli (Steiermark) und bei Laibach (W. Voss) gefunden.

5. *Lenzites faventina* Cald., Herb. (1866) in de Notaris, Erb. critt. ital., II. Serie, Nr. 89 (auf *Populus* bei Faenza; ausgegeben 1868) ist vollkommen identisch mit *Lenzites Reichardtii* Schulzer in de Thümen, Myc. univ., Nr. 1501, auf *Populus nigra* (1879), wie durch Vergleich der beiden Originalexemplare festgestellt wurde.

6. *Inocybe fulvella* Bres. (Fungi trid., 1892, II, p. 16, Taf. 119) ist von *Inocybe rufo-alba* Pat. et Doass. (Patouillard, Tab. anal. Nr. 548; Rev. myc., 1886, p. 26) nicht spezifisch verschieden. Der Pilz ist im Wienerwald nicht selten und tritt herdenweise auf. Er variiert sehr; ein Stück hatte einen viel größeren Hut und einen vollkommen hohlen Stiel. Der Pilz ist sehr verbreitet und ist aus den Pyrenäen, England, Mitteldeutschland, Niederösterreich und Tirol bekannt.

7. *Lycoperdon annularius* Beck (Zool. Bot. Ges. Wien, 1885, p. 369) ist nach der Beschreibung und den von mir gesehenen, von Ratthay gesammelten Exemplaren gleich *L. hyemale* Bull. = *L. depressum* Bonord.

8. *Lycoperdon Ratthayanum* Wettst. (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, mathem.-naturw. Kl., 94. Bd. [1886], p. 71) ist derselbe Pilz.

9. *Bovista ochracea* Wettst. (Zool. Bot. Ges. Wien, 1885, p. 576) ist nach der Beschreibung offenbar gleich *Lycoperdon pusillum* Batsch.

10. *Peziza lugubris* de Not. in Erb. critt. ital. (= *Pyrenopeziza lugubris* (de Not.) Sacc., Syll., VIII, 358, ist nach dem Originalexemplar vollkommen gleich *Scleroderris aggregata* (Lasch). Das de Notaris'sche Original ist unreif. Die Abbildung hievon in Gonnermann und Rabenhorst (Mycologia europ., Taf. V) ist offenbar falsch.

11. *Helotium glabrescens* Boud. (Bull. soc. bot., 1881, p. 95, Taf. II, Fig. 6) ist wahrscheinlich *Coryne prasinula* Karst.

12. Als auf *Phragmites communis* vorkommend sind 9 Arten *Stagonospora* beschrieben. Diese große Zahl ist jedenfalls auffallend. Drei derselben (*St. hydrophila* Br. und H. *hysterioides* (Karst.) und *St. vexatula* Sacc.) fand ich an einem und demselben Halmstücke. Sie zeigen genau den gleichen Bau der Gehäuse und Sporen und unterscheiden sich nur durch die verschiedene Länge der letzteren voneinander. Mikroskopisch untereinander verglichen, erkennt man sofort, daß sie eine zusammengehörige Entwicklungsreihe desselben Pilzes bilden, zu welchem offenbar auch *Stagonospora lophioides* Sacc. und *Diplodina arundinacea* Sacc. gehören.

13. *Sphaeronaemella Helvellae* Karst. (Hedwigia, 1884, p. 18) ist ohne Zweifel identisch mit *Sphaeria vitrea* Corda (Icon. Fung., I, p. 25, Fig. 297) = *Ceratostoma vitreum* Fr. (Summa veg. scand., p. 396) = *Melanospora vitrea* Sacc. Syll., II, 463 (s. auch Zukal, Verh. d. Zool.-bot. Ges. Wien, 1885, p. 431).

Der Pilz ist aus breiten Hyphen aufgebaut und ist glasartig durchsichtig. Er verdient in ein eigenes Formgenus gestellt zu werden, da er mit den anderen *Sphaeronaemella*-Arten in keiner näheren Verwandtschaft steht.

14. *Oedemium Thalictri* Jaap. (Ann. mycol., 1905, p. 401) wird mit *Haplobasidium Thalictri* Ericks. (Bot. Zentralbl., 1889, 38. Bd., p. 786) identisch sein.

15. *Fusidium leptospermum* Pass. ist offenbar das Conidiumstadium von *Entyloma Ranunculi* Bon. (die in Winter, Pilze, I, p. 113, erwähnten Nebenfruchtformen gehören nicht dazu).

16. *Naematogonium album* Bainier (Bull. soc. myc., 1905, p. 127) ist nach Beschreibung und Abbildung kein *Naematogonium* und vollkommen identisch mit *Physospora albida* v. Höhn. in Ann. myc., I, p. 527.

Namenverzeichnis.

Serpentin und Heulandit

(vierte Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren)

von

Silvia Hillebrand.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Die direkte Bestimmung der Säuren, von denen sich die Silikate ableiten, ist in vielen Fällen ausführbar, seitdem G. Tschermak den Weg gewiesen, der zu dem genannten Ziele führt. Wenn es gelingt, das zu prüfende Silikat bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur zu zerlegen und die entsprechende Kieselsäure vollkommen abzuscheiden, so besteht die weitere Aufgabe darin, die gereinigte Kieselsäure auf ihr Verhalten beim Eintrocknen zu prüfen. Manche der Säuren, es sind immer die wasserstoffarmen, verlieren beim Trocknen das mechanisch beigemengte Wasser allmählich und sind hierauf ziemlich luftbeständig. Sie haben also im lufttrockenen Zustande die normale Zusammensetzung. Die wasserstoffreichen hingegen haben die Eigenschaft, nachdem sie vom mechanisch beigemengten Wasser befreit sind, auch weiterhin an der Luft ihre Zusammensetzung zu ändern, indem sie Wasser abspalten. Wenn eine solche Kieselsäure dem Eintrocknen bei konstanter Temperatur überlassen und in gleichen Zeitintervallen gewogen wird, so ergibt sich eine Trocknungskurve, die in dem Augenblick, als das mechanisch beigemengte Wasser verdampft ist und die chemische Zersetzung der Säure beginnt, einen Knick erleidet. Wird der Knickpunkt bestimmt und nach weiteren Wägungen der Wassergehalt ermittelt, so läßt sich die Zusammensetzung der geprüften Kieselsäure beim Knickpunkte, also deren normale Zusammensetzung, ermitteln.

Sobald aber die Kieselsäure bekannt ist, welche einem bestimmten Silikat zu Grunde liegt, läßt sich die chemische Konstitution des letzteren entweder unmittelbar angeben oder nach Zuhilfenahme weiterer Versuche mit großer Wahrscheinlichkeit erkennen. Eine vollkommene Sicherheit in dieser Beziehung wird in vielen Fällen möglich sein, sobald es gelingt, das Molekulargewicht zu bestimmen.

Es erschien mir eine lohnende Aufgabe, die Darstellung einiger noch nicht bekannter Kieselsäuren zu versuchen und einen bescheidenen Beitrag zur Kenntnis solcher Silikate zu liefern, die in letzter Zeit den Gegenstand gründlicher Untersuchungen in physikalischer Richtung bildeten, indem ich die Zerlegung und Beobachtung nach der von Tschermak angegebenen Methode[1] ausführte. Zuerst sollen hier einige Mitteilungen Platz finden, die sich auf drei Gattungen beziehen, die unter dem Namen Serpentin vereinigt und als dichter Serpentin, Blätterserpentin und Serpentinasbest unterschieden werden.

Dichter Serpentin.

Zur Untersuchung diente ein Handstück von edlem Serpentin mit Adern von Chrysotil, das von der Fundortangabe Montville in New Jersey begleitet ist. Das Stück wurde gewählt erstens wegen seiner hellen Farbe, die auf einen geringen Eisengehalt schließen und bei der Zersetzung nicht die Bildung von basischem Eisenchlorid befürchten läßt, das nur schwer zu entfernen ist, zweitens wegen der Verbindung mit Chrysotil, der, obwohl chemisch verschieden, doch von gleichartiger Bildung ist.

Der Serpentin erscheint bei Beobachtung mit freiem Auge vollkommen dicht und ist von hell gelblichgrüner Färbung. Beim Zerschlagen erhält man wachsglänzende Bruchflächen und beobachtet auf diesen stellenweise sehr kleine, glatte, stark glänzende Flächen, die wohl Kristallflächen des ursprünglichen Minerals entsprechen. Bei der mikroskopischen Prüfung zeigt sich ein körniges Gefüge. Die einzelnen Körnchen sind

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. LIII, p. 349 (1905).

aus Bündeln von sehr fein radialfaseriger Textur zusammengesetzt. An manchen Stellen sieht man größere Körner mit scharfen Umrissen, die eine rhombische Form verraten und auf Olivin als ursprüngliches Mineral deuten. Die Fasern sind schwach doppelbrechend, doch ist ihr ferneres optisches Verhalten wegen der außerordentlichen Feinheit schwer zu ermitteln. Herr Prof. Becke war so gütig, die Bestimmungen vorzunehmen, wonach die Fasern in den am stärksten doppelbrechenden Schnitten schief auslöschen und die Schwingungsrichtung γ von der Längsrichtung der Fasern 15 bis 20° abweicht. Die erste Mittellinie ist α, der Winkel $2V$ nicht groß, etwa 40 bis 50°. Die Dispersion erscheint schwach $\rho < v$, die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ im Minimum 0·006 und ist für blau merklich größer als für rot. Der mittlere Brechungsquotient 1·555.

Die Dichte des Minerals wurde von mir zu 2·565 bestimmt. Seine Zusammensetzung nach Trocknen bei 100° ist:

		Berechnet $Si_2O_9Mg_3H_4$
Siliciumdioxyd	42·72	43·47
Aluminiumoxyd	0·20	
Eisenoxyd	0·68	
Magnesiumoxyd	43·38	43·57
Wasser	13·40	12·96
	100·38	100·00

Eisenoxydul, Calcium sind nicht zugegen.

Die Zersetzung des Minerals durch Salzsäure geht leicht von statten und ist in wenigen Tagen vollendet. Die Menge des dabei in scheinbare Lösung übergehenden Siliciums ist nicht groß. In mehreren Versuchen betrug dieselbe höchstens 4% des ursprünglichen Siliciums. Die abgeschiedene Kieselsäure sieht etwas teigig aus und bildet Falten beim Dekantieren. Im feuchten Zustande mikroskopisch untersucht, erscheint dieselbe aus isotropen Splittern von den Formen des ursprünglichen Minerals und aus kleinkörnigen Klümpchen zusammengesetzt. Nach Erhitzen bildet sie nur lose Splitter.

Die getrocknete Säure wird durch Methylenblau hell berliner-blau gefärbt.

Durch Trocknen der vollkommen chlorfreien Säure in einem kühlen Raume, dessen Temperatur ziemlich konstant war, wurden bei täglich einmaliger Wägung die folgenden Zahlen erhalten, die Milligramme bedeuten. Die Differenzen sind in der zweiten Zeile angesetzt.

3670	2548	1508	827	811	797
1122	1040	681	16	14	

Der Knickpunkt der Trocknungskurve liegt zwischen den Werten 1508 und 827. Das Gewicht der Säure beim Knickpunkte läßt sich nach der von Tschermak angegebenen Formel

$$G = g_2 - a\frac{b-c}{a-c}$$

berechnen, welche im vorliegenden Falle, da $g_2 = 1508$, $a = 1040$, $b = 681$, $c = 16$ ist, den Wert

$$G = 1508 - 675 \cdot 4 = 832 \cdot 6$$

liefert.

Da nun der Glühverlust der Säure beim Gewichte 797 156·1 betrug, so berechnet sich der Wassergehalt der Säure beim Knickpunkte:

$$W = \frac{156 \cdot 1 + 832 \cdot 6 - 797}{832 \cdot 6} = 23 \cdot 02\,\%.$$

Dieses Ergebnis stimmt sehr nahe mit jenem überein, das Herr Hofrat Tschermak, der mir die Fortsetzung der Arbeit überließ, schon früher bei täglich einmaliger Wägung mit dem gleichen Material erhalten hatte — gemäß den Zahlen

4546	3187	1837	1012	987	984
1359	1350	825	25	3	

Da hier $g_2 = 1837$, $a = 1350$, $b = 825$, $c = 25$, so berechnet sich

$$G = 1837 - 815 = 1022$$

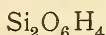
und entsprechend dem Glühverluste 194 beim Gewichte 984 der Wassergehalt beim Knickpunkte zu

$$W = \frac{194 + 1022 - 984}{1022} = 22 \cdot 70\,\%.$$

Um die Dichte der Säure bei der normalen Zusammensetzung, also beim Knickpunkte zu bestimmen, wurde eine ausreichende Menge der gereinigten feuchten Säure in ein Pyknometer getan, dieses nach Anfüllen mit Wasser gewogen, die Säure hierauf dem Eintrocknen überlassen und das Gewicht derselben beim Knickpunkte bestimmt. So wurden für die Dichte die Zahlen 1·809 und 1·798 erhalten.

Als die Säure mit Natronlauge bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in solchem Verhältnis zusammengebracht wurde, daß ein Teil der Säure ungelöst blieb und nach zeitweiligem Schütteln sich nach 3 Tagen oberhalb eine klare Lösung gebildet hatte, wurde von dieser ein Teil abgegossen und darin bestimmt $SiO_2 = 123$, $NaCl = 118$, was dem Verhältnis $Si_{1 \cdot 01}Na_1$ entspricht.

Der gefundene Wassergehalt der Säure stimmt mit jenem überein, der für die Metakieselsäure SiO_3H_2 gilt, welche 22·98% Wasser fordert. Das Verhalten aber ist ein anderes. Bei der Zersetzung des Serpentins bildet sich keine Gallerte, die abgeschiedene Säure ist pulverig und löst sich nur in geringer Menge in Salzsäure. Die Färbung der lufttrockenen Säure durch Methylenblau ist viel heller. Die empirische Formel des Serpentins $Si_2O_9Mg_3H_4$ läßt erkennen, daß die demselben zu Grunde liegende Kieselsäure eine höhere Zusammensetzung besitzt als die Metakieselsäure; und zwar muß dieselbe zum mindesten der doppelten Formel $Si_2O_6H_4$ entsprechen, wonach der Serpentin als ein Salz von der Zusammensetzung $Si_2O_6 \cdot (MgOH)_3H$ zu betrachten wäre. Solange nicht fernere Beobachtungen über die Höhe der Zusammensetzung Aufschluß geben, soll für die aus dem Serpentin erhaltene Kieselsäure die Formel



$$Si_2O_6H_4$$

angenommen werden.

Tschermak hat diese einstweilen mit der Leucitsäure zusammengestellt, jedoch auf einige Unterschiede hingewiesen, die in der chemischen Struktur begründet sein dürften.

Serpentinasbest (Chrysotil).

Um einen allfälligen Unterschied zwischen Serpentin und Chrysotil leichter aufzufinden, erschien es zweckmäßig, beide zu untersuchende Proben von derselben Stufe zu nehmen und sich durch die chemische Analyse von der bisher angenommenen gleichen empirischen Zusammensetzung zu überzeugen. Der Chrysotil erscheint, beiläufig senkrecht auf die Fasern gesehen, hell bräunlichgelb, hingegen haarbraun auf dem Querschnitte der Fasern. Nach dem Zerdrücken erscheint die wollige Masse gelblichweiß. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit jenen, die von den lichtgefärbten Chrysotilen bekannt sind, überein.

Die Dichte wurde zu 2·520 bestimmt, ist also geringer als die des dichten Serpentins. Die chemische Analyse I des Chrysotils lieferte nahezu dieselben Zahlen wie die Analyse II für den besprochenen dichten Serpentin.

	I	II	Berechnet
Siliciumdioxyd	42·48	42·72	43·47
Aluminiumoxyd	0·29	0·20	
Eisenoxyd	0·74	0·68	
Magnesiumoxyd	42·96	43·38	43·57
Wasser (Glühverlust)	13·56	13·40	12·96
	100·03	100·38	100·00

Herr Prof. Becke unterzog sich freundlichst der Mühe, die optische Untersuchung vorzunehmen. Eine Platte, die beiläufig senkrecht zur Längsrichtung der Fasern genommen war, zeigte den Austritt der ersten Mittellinie γ und ließ den Winkel der optischen Achsen beiläufig bestimmen, wonach $2V = 50$ bis 40°. Schliffe parallel den Fasern gaben in der Stellung der stärksten Doppelbrechung eine gerade Auslöschung. Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ wurde $= 0 \cdot 013$ gefunden. Sie ist für blau größer als für rot, der mittlere Brechungsquotient $= 1 \cdot 540$.

Serpentin und Chrysotil, welche beide unter dem Mikroskop eine feinfaserige Struktur zeigen, sind dennoch optisch verschieden. Zwar ist in beiden die Schwingungsrichtung γ der Faserrichtung nahezu parallel, aber im Chrysotil ist γ erste Mittellinie, die Doppelbrechung positiv — im Serpentin ist α die erste Mittellinie, die Doppelbrechung negativ. Der Unterschied rührt hier nicht von der Beimengung des Eisensilikates her wie bei Enstatit und Bronzit, denn der Eisengehalt ist in beiden gleich. Die Verschiedenheit ist also eine wesentliche trotz gleicher prozentischer Zusammensetzung.

Der Chrysotil wird durch Salzsäure schwieriger zersetzt als der Serpentin. Dabei gehen ungefähr 3% des ursprünglichen Siliciumgehaltes in scheinbare Lösung. Um ein feines Pulver zu erhalten, wurde der Chrysotil mit isländischem Doppelspat zusammengerieben, wodurch sich die Operation wesentlich erleichtert, ohne daß ein die zu untersuchende Kieselsäure verunreinigender Stoff beigefügt wird. Die abgeschiedene Säure war sehr voluminös und hatte ein feinflockiges Ansehen, ähnlich dem Aluminiumhydroxyd, welches aus Lösungen durch Ammoniak gefällt wird. Die mikroskopische Prüfung ergab eine Zusammensetzung aus kleinsten Körnchen, Blättchen und Fasern. Die Säure ließ sich nur schwer auswaschen und gab beim Eintrocknen eine Haut, welche peripherische Risse zeigte. Bei täglich einmaliger Wägung wurden folgende Zahlen erhalten:

3358		2031		1248		768		706		703
	1327		783		480		62		3	

Hier ist $g_2 = 1248$, $a = 783$, $b = 480$, $c = 62$ und es berechnet sich

$$G = 1248 - 454 = 794.$$

Der Glühverlust beim Gewichte 703 betrug 125. Demnach ergibt sich für den Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W = \frac{125 + 794 - 703}{794} = 27 \cdot 20\%.$$

Dieses Resultat ist verschieden von demjenigen, welches der Serpentin ergab, daher zur Bestätigung desselben noch

fernere Versuche angestellt wurden. Der eine lieferte bei täglich einmaliger Wägung

3006	2177	1424	984	941	932
829	753	440	43	9	

Da $g_2 = 1424$, $a = 753$, $b = 440$, $c = 43$, so wird erhalten

$$G = 1424-421 = 1003$$

und da der Glühverlust beim Gewichte 932 zu 206 bestimmt wurde,

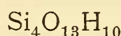
$$W = \frac{206+1003-932}{1003} = 27 \cdot 62\,\%.$$

Eine fernere Beobachtung ergab $27 \cdot 80\,\%$.

Hiernach besteht kein Zweifel darüber, daß der aus dem Chrysotil dargestellten Säure ein anderer Wassergehalt zukommt als der Säure, welche der Serpentin liefert.

Die Dichte der Säure wurde zu 1·725 bei 17° bestimmt. Die eben über den Knickpunkt getrocknete Säure wird durch Methylenblau berlinerblau gefärbt. Bei der Behandlung der frisch dargestellten Säure mit einer geringeren Menge von Natronlauge, als zur völligen Auflösung erforderlich ist, entstand eine Lösung, aus welcher $SiO_2 = 378$ *mg* gegen $NaCl = 351$ *mg* erhalten wurden, was dem Verhältnis $Si_{1 \cdot 04}Na_1$ entspricht.

Die neue, dem Chrysotil zu Grunde liegende Kieselsäure, welche als Chrysotilsäure bezeichnet sei, liefert das Verhältnis Si_4H_{10}, wonach derselben die Zusammensetzung



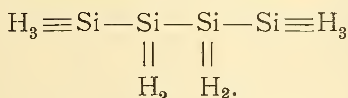
$$Si_4O_{13}H_{10}$$

zukommt, welche $27 \cdot 16\,\%$ Wasser fordert.

Wenn der Chrysotil von dieser Säure abzuleiten ist, so kommt demselben eine höhere Zusammensetzung zu, als bisher angenommen wurde und die Formel wäre $Si_4O_{18}Mg_6H_8$ zu schreiben. Die Struktur der Verbindung ist so zu deuten, daß ein Teil des Magnesiums mit Hydroxyl verbunden erscheint. Dies führt zunächst auf die unsymmetrische Struktur $Si_4O_{13}Mg(MgOH)_5H_3$. Wenn aber auf die Bildung aus Olivin

Rücksicht genommen wird, welcher nach Tschermak's Untersuchungen ein Metasilikat von der Zusammensetzung SiO_3MgOMg ist, so erscheint es naheliegend, auch im Chrysotil die Gegenwart einer zweiwertigen Gruppe MgOMg anzunehmen, wonach sich die symmetrische Struktur $Si_4O_{13}(MgOMg).(MgOH)_4H_4$ ergibt. Nach dieser Auffassung würde hier ein noch unverletztes Erbstück an den Vorfahren erinnern.

Für die Struktur der Chrysotilsäure ist von den zwei möglichen Fällen derjenige zu wählen, welcher eine paarige Anordnung von Wasserstoffatomen darbietet nach dem Bilde:[1]



$$H_3\equiv Si—Si—Si—Si\equiv H_3$$
$$\qquad \| \quad \|$$
$$\qquad H_2 \quad H_2.$$

Blätterserpentin (Bowenit, Antigorit).

Ein Teil der zum Serpentin gerechneten Mineralarten bildet blätterige Aggregate, die mehrere Namen erhalten haben, da sie verschiedener Abkunft sind.

Um wiederum mit einer solchen Art zu beginnen, die nur wenig Eisen enthält, wurde der Bowenit aus Afghanistan gewählt. Derselbe ist früher als Nephrit bezeichnet worden, weil er durchscheinend ist, eine hell apfelgrüne Farbe zeigt und eine schöne Politur annimmt. Derselbe könnte aber besser mit dem Jadeit verglichen werden. Er ist sehr zähe. Die mittlere Härte 4·5 ist größer als die des dichten Serpentins (4), was auf Beimengung eines härteren Minerals hindeutet.

Herr Prof. Becke konstatierte eine Zusammensetzung aus Blättchen mit vollkommener Spaltbarkeit parallel der größten Fläche und eine große Ähnlichkeit mit Chlorit. Die erste Mittellinie α ist beiläufig senkrecht zur Blätterung, also γ nahezu parallel derselben, der Winkel $2V$ nicht groß. Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha = 0 \cdot 004$ ist etwas geringer als im dichten Serpentin, für blau ebenfalls größer als für rot, der mittlere Brechungsquotient 1·564.

---

[1] Der Übersichtlichkeit wegen schreibe ich statt —O— einen Strich — und statt Si=O die Bezeichnung $\overline{Si}$ oder $\underline{Si}$.

Die Dichte wurde zu 2·587 bestimmt. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

		Berechnet	Prior
Siliciumoxyd	44·75	43·47	44·73
Aluminiumoxyd	0·11	—	0·32
Eisenoxydul	0·27	—	0·33
Magnesiumoxyd.....	42·27	43·57	42·64
Calciumoxyd	0·38	—	Spur
Wasser	12·89	12·96	12·21
	100·67	100·00	100·23

Meine Resultate stimmen mit den von Prior erhaltenen überein. Der Vergleich mit den aus der Formel $Si_2O_9Mg_3H_4$ berechneten Zahlen läßt ein Plus an Silicium erkennen, während die gefundene Menge des Magnesiums gegen die berechnete etwas zurückbleibt. Wird eine Beimischung von Quarz oder Opal angenommen, so ergeben sich für diese ungefähr 2 % SiO_2.

Die Zersetzung des Mineralpulvers durch Salzsäure geht etwas schwerer von statten als die des dichten Serpentins, das Ergebnis ist jedoch das gleiche. Von dem ursprünglich vorhandenen Silicium gingen dabei 2·8 % in scheinbare Lösung über. Die erhaltene Kieselsäure liefert ein Pulver, welches aus isotropen Splittern von der Form der ursprünglichen Teilchen besteht. Nach dem Trocknen über den Knickpunkt hinaus mit Methylenblau zusammengebracht, wird dieselbe berlinerblau gefärbt.

Beim Eintrocknen wurden bei täglich einmaliger Wägung folgende Zahlen erhalten:

3290		2299		1355		1281		1264		1249
	991		944		74		17		15	

Hier ist $g_2 = 1355$, $a = 944$, $b = 74$, $c = 17$ und es ergibt sich für das Gewicht beim Knickpunkt

$$G = 1355 - 58 = 1297.$$

Der Glühverlust beim Gewicht 1249 betrug 245·6. Hiernach berechnet sich der Wassergehalt der Säure beim Knickpunkt:

$$W = \frac{245 \cdot 6 + 1297 - 1249}{1297} = 22 \cdot 64\,\%.$$

Diese Zahl stimmt mit der für das Verhältnis $Si_2O_6H_4$ berechneten von 22·98% nahe überein, bleibt jedoch dieser gegenüber um etwas zurück. Wird in dem Mineral eine Beimengung von 2% SiO_2 angenommen, so ergibt sich für die daraus erhaltene Säure samt dieser Beimengung der Wassergehalt von 22·20%.

Die Dichte der Säure beim Knickpunkt wurde zu 1·820 bestimmt. Diese Zahl ist höher als die für die Serpentinsäure gefundene. Der Grund hiefür ist der eben angeführte.

Als die frisch bereitete gereinigte Säure mit Natronlauge in solchem Verhältnis zusammengebracht wurde, daß ein Teil der Säure ungelöst blieb, wurde nach 3 Tagen eine klare Lösung erhalten, die 532 *mg* SiO_2 gegen 522 *mg* NaCl lieferte, was dem Verhältnis $Si_1Na_{1\cdot 01}$ entspricht.

Nach dem Überschreiten des Knickpunktes spaltet die Säure durch einige Zeit Wasser ab, doch wird das Gewicht nach ungefähr 2 Wochen konstant. Für diesen Zustand wurde der Wassergehalt in zwei Versuchen zu 13·40% und 13·48% bestimmt, wonach die Säure nunmehr die Zusammensetzung $Si_2O_5H_2$ besitzt, für welche sich ein Wassergehalt von 13% berechnet.

Als ein blätteriger Serpentin wird auch der Antigorit angesehen. Untersucht wurde eine Probe des bekannten Vorkommens aus dem Antigoriotale in Piemont, welche eine dünnschieferige Struktur und hell lauchgrüne Farbe zeigte. Bei der mikroskopischen Prüfung wurde eine Zusammensetzung aus kleinen, schwach doppelbrechenden Schüppchen erkannt, die optisch zweiachsig sind. Das schon von Haidinger beschriebene Verhalten, nach welchem die Platten des Minerals ziemlich einheitliche Auslöschung und bei schiefer Durchsicht einen deutlichen Dichroismus zeigen, wurde auch hier beobachtet. Neben den grünen Schüppchen wurden auch sehr wenige, äußerst dünne Lagen eines fast farblosen, optisch isotropen Gemengteils wahrgenommen. Das Mineral ist demnach nicht ganz homogen.

Beim Zerreiben zeigten sich in dem noch gröblichen Pulver neben unregelmäßig geformten Partikeln auch einige wenige Blättchen von regelmäßig sechsseitigem Umriß mit

Sprüngen parallel den Seitenkanten. Sie verhielten sich wie Kristalle, erwiesen sich optisch zweiachsig negativ mit ziemlich kleinem Winkel der optischen Achsen, die Achsenebene parallel einem Paare der Seitenkanten. Die Blättchen entsprechen demnach einem Orthochlorit der serpentinreichen Anfangsglieder.

Die Dichte wurde zu 2·617 bestimmt und die Zusammensetzung:

Siliciumdioxyd	41·40
Aluminiumoxyd	1·45
Eisenoxyd	3·06
Eisenoxydul	3·84
Magnesiumoxyd	37·01
Calciumoxyd	0·72
Wasser	13·27
	100·75

Die Analyse läßt erkennen, daß dieser Antigorit zum größeren Teile aus Serpentin besteht, jedoch deutet die erhebliche Menge der Oxyde des Typus R_2O_3 darauf hin, daß derselbe schon zum Orthochlorit zu zählen ist. Betrachtet man das Mineral als homogen, so würde sich nach Tschermak's Theorie eine Mischung aus ungefähr 10% Amesitsubstanz und 90% Serpentinsubstanz berechnen.

Das feine Pulver wird durch Salzsäure nach etwa 12 Tagen vollständig zersetzt, wobei 3·3% des Siliciums in scheinbare Lösung gehen. Die erhaltene Säure besteht aus isotropen Splittern von den Formen des ursprünglichen Pulvers. Sie ergab beim Trocknen und bei täglich einmaliger Wägung die Zahlen:

4782	3034	1912	1125	1072	1066
1748	1122	787	53	6	

Hier ist $g_2 = 1125$, $a = 787$, $b = 53$, $c = 6$ und es berechnet sich

$$G = 1125 - 47 \cdot 4 = 1077 \cdot 6.$$

Der Glühverlust beim Gewicht 1066 betrug 234, wonach

$$W = \frac{234 + 1077 \cdot 6 - 1066}{1077 \cdot 6} = 22 \cdot 79\,\%.$$

Der Versuch mit einer anderen Probe gab jedoch keine Übereinstimmung und führte auf 25·49% Wasser. In beiden Fällen wurde durch Behandeln mit Methylenblau eine tief berlinerblaue Farbe erhalten. Daß die Resultate nicht übereinstimmen, hier, wo eine Mischung verschiedener Substanzen vorliegt, erscheint nicht überraschend, doch kann man aus den erhaltenen Zahlen schließen, daß der Antigorit vorherrschend aus Serpentinsubstanz besteht. Die bei einem Versuch erhaltene höhere Zahl für den Wassergehalt und die dunklere Färbung der Säure führen aber zu der Vermutung, daß auch eine variable Menge einer anderen Kieselsäure beigemischt ist.

Die beiden untersuchten Blätterserpentine, der Bowenit und der Antigorit, sind nicht vollkommen rein, doch ergibt sich aus den Zahlen, welche für die Kieselsäure des ersteren, reineren Minerals erhalten wurden, und aus deren Beschaffenheit, daß der blätterige Serpentin von derselben oder einer ähnlichen Kieselsäure abzuleiten ist wie der dichte Serpentin. Für die Säure des letzteren wurde vorläufig die Formel $Si_2O_6H_4$ abgeleitet.

Vergleichung der Ergebnisse.

Die drei vorher genannten Minerale, der Chrysotil, der blätterige und der dichte Serpentin, zeigen bei gleicher prozentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften. Daß dem auch ein chemischer Unterschied entspricht, geht aus den früher angeführten Versuchen hervor.

Die physikalische Verschiedenheit des Chrysotils und des Serpentins bei gleicher empirischer Zusammensetzung hat schon Weinschenk dazu geführt,[1] eine Dimorphie zu vermuten. Da jedoch, wie sich nun herausgestellt hat, Chrysotil und Serpentin substanziell verschieden sind, läßt sich hier der Ausdruck Dimorphie wohl nicht anwenden.

Daß der Chrysotil vom Serpentin optisch verschieden ist, hat sich schon aus den Untersuchungen von Websky,[2]

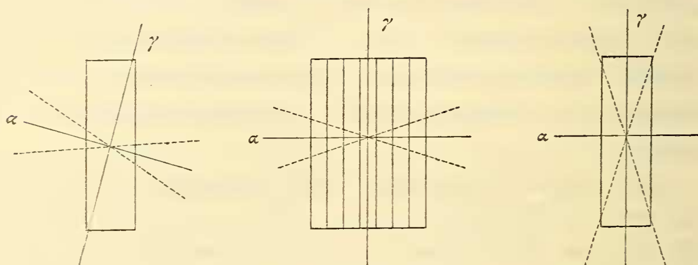
---

[1] Zeitschrift für Krist., Bd. 25, p. 481 (1896).

[2] Zeitschrift der Deutschen geolog. Ges., Bd. 10, p. 281 (1858).

Reusch,[1] Brauns,[2] Lacroix[3] ergeben und die von Prof. F. Becke an dem zur chemischen Analyse verwendeten Material vorgenommene Prüfung hat dieses Resultat bestätigt.

Die physikalischen Unterschiede, welche die drei untersuchten Serpentinminerale darbieten, werden durch den folgenden Vergleich deutlich gemacht.



	Dichter Serpentin	Bowenit	Chrysotil
Auslöschung	schief	gerade	gerade
Doppelbrechung	negativ	negativ	positiv
$2V$	40° bis 50°	nicht groß	50° bis 40°
Dispersion	$\rho < v$	—	unmerklich
$\gamma - \alpha$	0·006	0·004	0·013
Für	blau > rot	blau > rot	blau > rot
Mittlerer Brechungsq....	1·555	1·564	1·540
Dichte	2·565	2·587	2·520

Während die Fasern des Chrysotils ungefähr wie optisch positive rhombische Kristalle sich verhalten, hat der blätterige optisch negative Serpentin große Ähnlichkeit mit Orthochlorit und die Blättchen dürften dem monoklinen System angehören. Der dichte Serpentin hat eine wirrfaserige Textur und seine optischen Eigenschaften lassen auf ein monoklines oder triklines System schließen. In allen seinen physikalischen Eigen-

---

[1] Pogg. Annalen, Bd. 127, p. 166 (1866).

[2] Jahrb. für Mineralogie, 5. Beilageband, p. 275 (1887).

[3] Michel Lévy et A. Lacroix, Les minéraux des roches, p. 278 (1888).

schaften ergeben sich wenn auch geringe Unterschiede gegenüber dem blätterigen Serpentin. In chemischer Beziehung ist der Chrysotil von den beiden anderen Mineralen stark verschieden. Seine Zusammensetzung leitet sich von der Chrysotilsäure $Si_4O_{13}H_{10}$ ab, wonach die summarische Formel des Chrysotils $Si_4O_{18}Mg_6H_8$ zu schreiben ist und die rationelle Zusammensetzung durch die symmetrische Formel Si_4O_{13}. $(MgOMg)(MgOH)_4H_4$ ausgedrückt werden kann.

Aus den beiden untersuchten Serpentingattungen wurde eine andere Säure, die Serpentinsäure, erhalten, für welche einstweilen die Formel $Si_2O_6H_4$ aufgestellt wurde, wonach die summarische Formel der Serpentine $Si_2O_9Mg_3H_4$ wäre.

Die Chrysotilsäure und die Serpentinsäure zeigen in Bezug auf die Löslichkeit in Salzsäure und ihre Färbung durch Methylenblau große Ähnlichkeit. Wären ihre Molekulargewichte so verschieden, wie dies oben angenommen wurde, so müßte sich nach den bisherigen Erfahrungen in diesem Verhalten ein merklicher Unterschied zeigen, daher es wahrscheinlich ist, daß auch der Serpentinsäure die höhere Zusammensetzung $Si_4O_{12}H_8$ zukommt. Dafür spricht auch die Beobachtung des gleichzeitigen Entstehens von dichtem Serpentin und von Chrysotil aus Olivin. Denn die Pseudomorphosen von Serpentin nach Olivin von Snarum bestehen aus dichtem Serpentin, in welchem feine Adern von Chrysotil verstreut vorkommen.

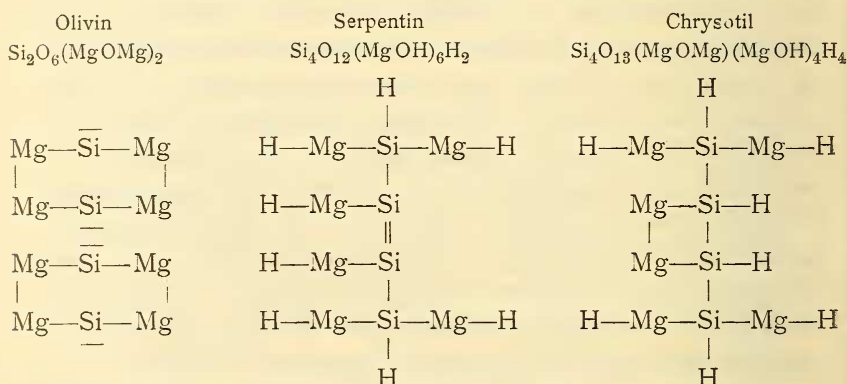
Wird nun für die Chrysotilsäure die Zusammensetzung $Si_4O_{13}H_{10}$, für die Serpentinsäure die Zusammensetzung $Si_4O_{12}H_8$ angenommen, so erhalten sowohl der Chrysotil wie der Serpentin die summarische Formel $Si_4O_{18}Mg_6H_8$ und damit wäre der erste Fall von Isomerie an Mineralen erkannt.

Der dichte und der blätterige Serpentin verhalten sich in physikalischer Beziehung nicht gleich. Außer diesen beiden sind aber noch andere Serpentingattungen bekannt, der Marmolith, Pikrolith, Thermophyllith, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung von den vorigen und untereinander verschieden erscheinen.

Dies deutet auf eine größere Mannigfaltigkeit, in diesem Falle auf die Existenz mehrerer Serpentinsäuren von gleicher empirischer Zusammensetzung. Da nun die Kieselsäure $Si_4O_{12}H_8$

eine größere Zahl, nämlich acht Isomere umfaßt, so dürften die vorher genannten Minerale von verschiedenen isomeren Arten dieser Kieselsäure abzuleiten sein. Welche derselben jeder einzelnen Serpentingattung zukommt, wird sich erst durch künftige Untersuchungen bestimmen lassen.

Von der Bildungsweise der Serpentine ist nur jene durch Umbildung des Olivins genauer bekannt. Die Konstitution des letzteren wurde schon früher angeführt, auch bemerkt, daß Chrysotil und Serpentin gleichzeitig aus Olivin entstehen. Wird nun für einen solchen Serpentin eine der symmetrischen Strukturen angenommen, so ergibt der Vergleich von 2 Molekeln Olivin mit den daraus gebildeten Produkten die folgende Übersicht:



Daraus ist zu ersehen, wie durch Austritt von 2MgO und die Hydratbildung eine gegenseitige Bindung der Si-Atome durch Sauerstoff eintritt.

Heulandit.

Dieser Zeolith war in letzter Zeit oft Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen, insbesondere wurden durch Rinne die Veränderungen studiert, welche der Heulandit bei Abgabe von Wasser erleidet.[1] Derselbe zeigte, daß Heulanditblättchen beim Erwärmen durchsichtig bleiben und dabei ihre

[1] Jahrbuch für Min., 1896, Bd. I, p. 139, und 1899, Bd. I, p. 1.

optische Orientierung mehrmals wechseln, während gleichzeitig der Wassergehalt allmählich abnimmt, in der Weise, daß die Änderungen im Wassergehalte mit den Änderungen des optischen Verhaltens gesetzmäßig verknüpft erscheinen. Die veränderten Blättchen (Metaheulandite) sind demnach als homogene Pseudomorphosen zu betrachten, in denen trotz des Wasserverlustes keine direkt erkennbaren Poren entstehen und ein solcher Zusammenhang der Teilchen erhalten bleibt, daß die Pseudomorphosen sich optisch ähnlich wie Kristalle verhalten. Rinne bezeichnet den gesamten Wassergehalt als Kristallwasser und glaubt ebenso wie Tammann das Verhältnis desselben zu der übrigen Verbindung als das einer festen Lösung betrachten zu sollen.

Die Zeolithe verhalten sich demnach verschieden von anderen kristallwasserhaltigen Salzen, z. B. $BaCl + 2H_2O$ oder Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$, welche bei Erwärmen stufenweise Wasser abgeben, indem je 1 oder 2 Molekel Wasser austreten, während dessen die Temperatur (Siedetemperatur) konstant bleibt und die Kristalle sich trüben.

Die kontinuierliche Wasserabgabe bei der Erwärmung und die Wiederaufnahme des Wassers an der Luft, wofern der Zeolith nicht zu stark erhitzt worden, wurde wie am Heulandit so auch an anderen Zeolithen beobachtet und zugleich wahrgenommen, daß der Wassergehalt dieser Minerale nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Feuchtigkeitsgrade der sie umgebenden Luft abhängt. G. Friedel glaubt daher, daß hier kapillare Erscheinungen eine Rolle spielen.[1] Tammann, der viele Zeolithe untersuchte, fand ebenfalls,[2] daß der Dampfdruck der Zeolithe abhängig sei vom Wassergehalte der Substanz und folglich umgekehrt dieser von der Feuchtigkeit der Umgebung.

Das Verhalten der Zeolithe wird etwas weniger rätselhaft, wenn auch die Beobachtungen von van Bemmelen[3] in Betracht gezogen werden, nach welchen das Gel der Kieselsäure

---

[1] Bull. soc. Min., Bd. 19, p. 94 und 363 (1896), ferner Bd. 21, p. 5 (1898).
[2] Ann. der Physik von Wiedemann, Bd. 63, p. 16 (1897).
[3] Zeitschrift für anorgan. Chemie, Bd. 13, p. 269 (1896).